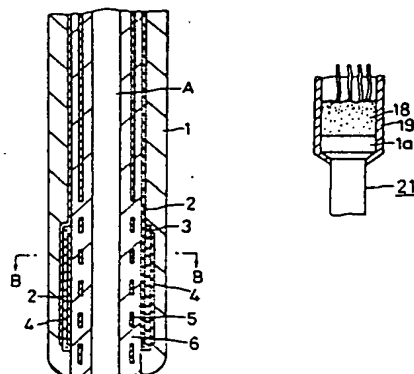


(54) THRESHOLD CURRENT DETECTION TYPE OXYGEN CONCENTRATION SENSOR

(11) 1-170846 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-330475 (22) 26.12.1987
 (71) TOYOTA MOTOR CORP (72) KAZUAKI TAKADA(1)
 (51) Int. Cl. G01N27/46//G01N27/58

PURPOSE: To improve the precision of detection by successively forming a platinum electrode, an oxygen ion-transmissive solid-state electrolytic film, and another platinum electrode one over the other on the outside peripheral surface of a porous cylindrical supporting body which incorporates a heater and functions as a gas diffusion control layer.

CONSTITUTION: A platinum electrode 2, a ZrO_2 solid-state electrolytic layer 3, a platinum electrode 4, and a ceramic flame-sprayed layer 1 are successively formed on the outside peripheral surface of a porous alumina ceramics cylinder 6 incorporating a platinum heater 5 by lamination to obtain an oxygen concentration sensor 21. A flange part 1a is applied to the sensor 21 and they are built in a housing 19 with a gap filling adhesive 18, thus making an assembly. Since the sensor is made cylindrical, the mechanical strength of the sensor element 21 is improved and the electrode area is extended. Consequently, the activity of the electrode is improved to lower the operating temperature, reduce the power consumption, and improve the detection precision.



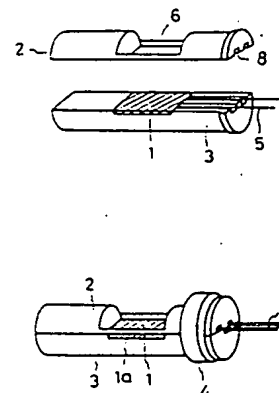
A: hollow

(54) OXYGEN CONCENTRATION SENSOR

(11) 1-170847 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-330476 (22) 26.12.1987
 (71) TOYOTA MOTOR CORP (72) HIROMI ARAMAKI(2)
 (51) Int. Cl. G01N27/46//G01N27/58

PURPOSE: To improve durability, etc., by sandwiching a limiting current detection type sensor element for which an oxygen ion conductive solid electrolyte is used and a lead wires connecting part into the central part of an insulating holding body having a gas inflow part and a gas discharge part.

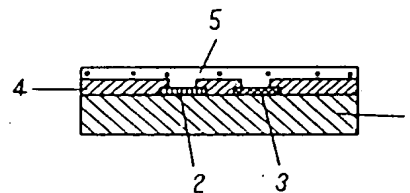
CONSTITUTION: The sensor element 1 is disposed to semi-circular cylindrical ceramics 3 provided with an element installing groove and grooves for lead wires. Ceramics 2 provided with a gas discharge window 6 which is smaller in window area than the area of the element 1 and the grooves 8 for the lead wire is then placed on the element 1 and is passed onto annular ceramics 4. These ceramics are fixed by packing an adhesive agent therebetween. The entire part of the element 1 is enclosed by a holding body to prevent fracture, dislodgment and exfoliation of the element 1; in addition, the degradation in electrode activity is prevented by the heat insulating effect of the ceramics. The responsiveness and durability of the element are, therefore, enhanced and the productivity is improved.

**(54) BIOSENSOR**

(11) 1-170848 (A) (43) 5.7.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-330726 (22) 25.12.1987
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) SACHIKO SUETSUGU(5)
 (51) Int. Cl. G01N27/46, G01N27/30

PURPOSE: To improve accuracy by covering an electrode consisting of a measuring electrode and counter electrode thereupon with ion exchangeable polypeptide contg. oxidoreductase so that an enzyme layer is stably formed.

CONSTITUTION: A glucose oxidase soln. which is an enzyme soln. is prepd. with polyricin as a carrier after, for example, N-carboxylic anhydride of 0.5% ricin is brought into condensation polymn. reaction in benzene contg. a slight volume of water and such soln. is coated on the measuring electrode 2, counter electrode 3 and insulating layer 4 formed on an insulating substrate 1 and is dried so that the coating is immobilized thereto as the enzyme layer 5 by ion bonding. The specific components in a sample soln. are, therefore, measured up to a high concn. with good accuracy.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-170846

⑫ Int.Cl.⁴
 G 01 N 27/46
 // G 01 N 27/58

識別記号 庁内整理番号
 H-7363-2G
 B-7363-2G

⑬ 公開 平成1年(1989)7月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 限界電流検知式酸素濃度センサ

⑮ 特 願 昭62-330475

⑯ 出 願 昭62(1987)12月26日

⑰ 発 明 者 高 田 和 明 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑱ 発 明 者 加 茂 尚 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 ⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 専 優 美 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

限界電流検知式酸素濃度センサ

2. 特許請求の範囲

ヒータを内蔵しガス拡散律速層として機能する多孔質円筒形支持体の外周面に、白金電極・酸素イオン透過性固体電解質膜・白金電極が順に重ねて形成されていることを特徴とする限界電流検知式酸素濃度センサ。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は自動車の空燃比制御等に利用される酸素濃度センサに関し、特に酸素イオン伝導性固体電解質を用いた薄膜型のセンサ素子を有する限界電流検知式酸素濃度センサに関する。

<従来の技術>

この種の酸素濃度センサに用いられているセンサ素子1は第11図(ア)は側面図、(イ)は底面図に示されるように、裏面にヒータ5を設けた多孔質アルミナ基板14上に白金電極2、

(1)

ZrO₂ 固体電解質3、白金電極4を順次積層したものが一般的であり、この場合アルミナ基板14がガス拡散律速層の役割を果たしている。更に裏面の電極4上にセラミックス粒子を溶射して保護層を形成させたものも知られている。該素子は、アルミナ基板の厚さが0.5～2mm程度であり、スパッタリング、スクリーン印刷、溶射等で形成される電極、ヒータ、固体電解質、保護層はいずれも0.1～30μm範囲内の厚さである。このような薄膜型のセンサ素子及びその製造方法は例えば特開昭61-147154号及び同61-155751号公報に開示されている。

スパッタリング等の薄膜生成技術を使用して製造されたセンサ素子を備える限界電流検知式酸素濃度センサは非常に小型であることから昇温性が良く、空燃比制御装置用のセンサとして使用された場合、始動時のエミッション(HC、CO、NOx)コントロールに極めて有効なセンサとなる。

前記のような素子に、電極及びヒータに連続

(2)

するリード線を取付け、絶縁体で支持することによって酸素濃度センサが構成されるが、従来、酸素濃度センサの素子支持構造は第12図あるいは第13図で示されるように、セラミック製支持体8の前方端面或は側面に凹部15を設け、該凹部15に素子20を嵌めさせた構造であった。これら図中、17はリード線、5はヒータ、16は貫通孔を示す。かかる支持構造を有する酸素濃度センサは例えば特開昭57-108654号、同57-119250号、同56-86347号、同61-3049号公報に開示されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、上記従来の酸素濃度センサには次のような問題点があった。

まず、センサ素子を支持体に取り付ける過程が困難であり、多くの工程を要すること、部品点数が多くかかること、車両に搭載して使用する場合には振動によって折損、脱離が起こり易い等の問題があった。

また、センサ素子の作動温度を低下させる

(3)

に、白金電極・酸素イオン透過性固体電解質膜・白金電極が順に重ねて形成されていることを特徴とする。

即ち、センサ素子の基板を平板状のものから円筒状のものに代え、かつ基板と支持体を兼用させたセンサとすることができる。

酸素イオン伝導性固体電解質としてはジルコニア(ZrO_2)系のものでよく、円筒形支持体の材料としては多孔質体にでき、耐熱性、絶縁性、必要な強度を有し、熱伝導率の小さなものであれば何でもよく、特に従来ガス拡散律速層に用いられたセラミックスが好ましい。

円筒形支持体にヒータを内蔵させるには例えばセラミックス円筒の外周面に白金ヒータを形成させその上にセラミックス層を設けることにより、或は白金ヒータが印刷された薄板状セラミックスシートをセラミックス円筒に巻き付け、脱脂、焼成することによりヒータ内蔵円筒形支持体を得ることができる。

外側電極と排気ガスとの直接接触による劣化

(5)

(低温から高温に至る広い温度領域での検知を可能にする)とともにセンサの消費電力を少なくするためには電極活性(触媒作用)をより以上に発揮させること、すなわち電極面積を広くすることが求められているが、そうすると基板を大きくしなければならず、ヒータの加熱部分が拡大し温度分布が不均一となるので、それを避けるためにヒータ加熱容量を上げる必要が生じ、薄膜型素子とすることによるメリットが失ってしまうという問題もあった。

本発明は薄膜型素子を用いた限界電流式酸素濃度センサの上記諸問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは素子の支持性及び耐久性に優れ、高い検知性能を有し、しかも消費電力の少ない酸素濃度センサを提供することである。

<問題点を解決するための手段>

上記目的を達成できる本発明の限界電流検知式酸素^(通気)センサは、ヒータを内蔵しガス拡散律速層として機能する多孔質円筒形支持体の外周面

(4)

を防ぐために多孔質セラミックス保護層を設けてよいことは勿論である。上記のヒータ、電極、固体電解質膜、保護層は常法によって形成させることができる。

<作用>

平板状であったセンサ素子の基板に代えて、中空円筒形支持体にその役目を果たさせることは、センサ素子を支持体に取り付けることを不要にし、またセンサ素子の機械的強度を高めることになる。

更に、円筒形支持体の外周面に電極を形成することは、基板を大きくすることなく電極面積が大きく取れることとなり、検知性能が向上したセンサ素子を製造することを可能にする。

<実施例>

以下に本発明の限界電流検知式酸素濃度センサの実施例を図面に従って説明する。

本実施例の酸素濃度センサは第1図(2)は縦断面図、(3)はそのB-B線に沿う拡大断面図に示すように、ガス拡散律速層として機能する

(6)

多孔質アルミナセラミックス円筒 6 の外周面に白金電極 2、 ZrO_2 固体電解質層 3、白金電極 4 としてセラミックス溶剤層 1 が順に積層形成され且つ円筒 6 内に白金ヒータ 5 を内蔵してなるものである。中空人は測定ガスの流入路となる。本センサ製造方法を以下に説明する。

まず第 2 図に示すように白金ヒータ 5 がスクリーン印刷されたアルミナグリーンシート 6 b をアルミナセラミックス円筒体 6 a にヒータ面を内側にして巻き付けた後、脱脂、焼成してヒータを内蔵した多孔質（気孔率約 10 多）アルミナセラミックス円筒 6 を作成する。なおこの場合、セラミックス円筒 6 a とヒータパターン部（上記シート 6 b）を同時にグリーンシート状態から脱脂、焼成する方法ならば密着付良、焼成割れ等の不具合を回避できる。

上記のようにして得られたセラミックス円筒 6 の外周面へ第 3 図に示すように適当な面積の白金電極 2 をスパッタリングにより約 $1 \mu m$ の厚さに形成する。その際セラミックス円筒 6 の

(7)

し、本実施例の酸素濃度センサ 21 が出来あがる。該センサ 21 は前方部分が素子部を、中～後方部分が支持体部を構成している。

該センサ 21 は第 7 図に示すようにフランジ部 1 a を嵌合させて、また充填接着剤 1 b を用いて容易にハウジング 1 c へ組み付けることができ、更にアッセンブリ化して排気ガス用センサとして使用する。

本センサを用いて第 8 図に示すような回路の酸素濃度検出器を組立て、電源 12 よりヒータ 5 に電力 6 W をかけ素子部を $700^\circ C$ に保持するとともに電極 2 を一側、電極 4 を另一側としてこれら電極 2、4 間に電源 11 から電圧を印加し、その印加電圧を $0 \sim 1.5 V$ と変化させた時の出力電流を第 9 図に示す。セラミックス円筒 6 が多孔質で拡散律速層として有効に働くため酸素濃度に応じた限界電流値が得られ、第 10 図に示すように横軸に空燃比、縦軸に限界電流値をとると直線的比例関係が得られる。

そして本センサでは白金電極 2、4 及び固体

(9)

外周面にマスキングを行ない、スパッタ用ターゲット上で円筒 6 を回転させながら白金電極 2 を形成する。また白金電極 2 にはリード端子と接続するためのリード引出し部 2 a も形成される。

次いで第 4 図に示すように白金電極 2 上に該電極 2 を覆うように ZrO_2 固体電解質層 3（厚さ $20 \sim 30 \mu m$ ）をスパッタリングにより形成する。ここで固体電解質層 3 は、白金電極 2 と後記白金電極 4 との接合を防ぐために、白金電極 2 よりも面積が大きいことが必要である。

そのようにしてから第 5 図に示すように固体電解質層 3 の外周へ白金電極 4 ならびにリード引出し部 4 a を同時にスパッタリングで形成しておく。

その後、センサ素子を保護するためスピネル粉（粒径 $25 \sim 75 \mu m$ ）をプラズマ溶射することによって厚さ $200 \sim 300 \mu m$ 程度の保護層 1 及びフランジ部 1 a を形成させ、ヒータ用リード線 9 及び素子電極用リード線 10 を取り出

(8)

電解質 3 がセラミックス円筒 6 の軸方向に広く形成され、素子部面積が従来の板状センサに比し大きくなっているため電極活性が向上している。このことは第 9 図に示されるように印加電圧-出力電流曲線の立ち上りが急傾斜化（破壊は従来のセンサ）していることから判る。このことは限界電流値を読みとるための印加電圧のとれる幅が増すため測定誤差を少なくできることも意味している。

<発明の効果>

本発明の酸素濃度センサでは素子を支持体に取り付けることが不要となる。また素子の基板として円筒形支持体を用いたことにより電極面積を大きくとることが容易となり、電極の活性を向上でき、それにより作動温度の低下、消費電力の減少、検知精度の向上を図ることができる。

また、円筒形状であるため平板状のものに比べ機械的強度が増し、車両に用いた際の振動による破壊、及びアッセンブリ組み付け時の素子

00

2179

折れを防ぐことができる。

更に、薄膜型センサであるため昇温特性を従来の試験管型リーニミクスチャセンサや、セラミクスグリーンシートを重ねて製造される積層型センサと比較し迅速化できるため、エンジン始動直後であっても空燃比を制御してより良くエミッションを低減できる。

その上、ヒータをセンサ素子に近づけることができ、また従来の試験管型のようにヒータの熱輻射によって加熱するタイプと異なり物質の熱伝導による昇温のため効率的に加熱でき、かつ素子が小型のためヒータ電力を大幅に低減できる。例えば700℃に加熱するにも従来の26~30Wが6W程度で済むようになる。

しかも、円筒形状であるためにアッセンブリ化し易く、また小型であるためアッセンブリも小さくできることから、小円筒型の本センサを排気管に装着する場合、ガス当りの方向性を無視でき、排気管内での排気ガスの流れを乱すことによる影響を少なくできる。

03

を示すグラフ、

第11図(a)及び(b)はそれぞれ一般的センサ素子を示す側面図及び底面図、

第12図は従来の酸素濃度センサの素子保持構造の一例を示す概略断面図、

第13図は同じく他の例の概略断面図である。図中、

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 2...白金電極 | 3...ZrO ₂ 固体電解質層 |
| 4...白金電極 | 5...白金ヒータ |
| 6...多孔質アルミナセラミックス円筒 | |
| 8...支持体 | 14...アルミナ基板 |
| 20...センサ素子 | 21...酸素濃度センサ |

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 粁 漫 英
(ほか2名)

そして、従来から昇温スピードの迅速化に伴う熱衝撃による白金電極のはがれも問題となっており、スパッタリングした白金電極は基板上の電極端面からはがれていたが、本発明センサでは電極自体も筒状となっているため電極のはがれを起こさないという効果もある。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例の限界電流検知式酸素濃度センサの要部を示す縦断面図、

第1図(b)は第1図(a)のB-B線に沿う断面図、

第2図乃至第5図は一実施例の酸素濃度センサの各製造段階で得られる中間製品を示す斜視図、

第6図は一実施例のセンサを示す斜視図、

第7図は一実施例のセンサとハウジングとの組み付け構造を示す部分断面図、

第8図は一例の酸素濃度検出器の回路図、

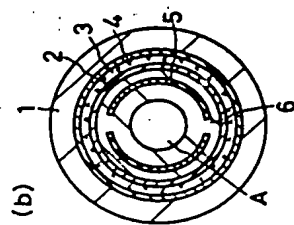
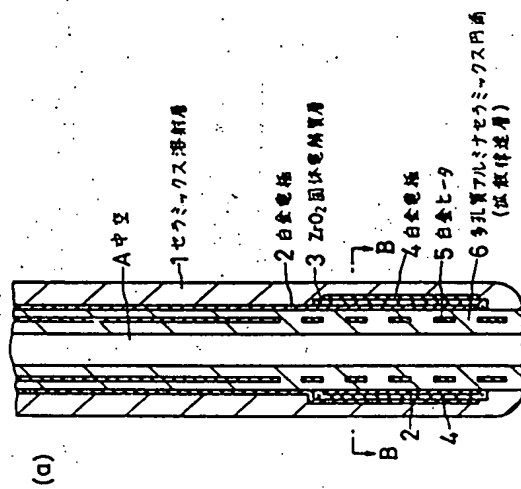
第9図は一実施例の酸素濃度センサにおける印加電圧と出力電流との関係を示すグラフ、

第10図は同じく空燃比と限界電流との関係

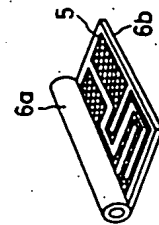
02

03

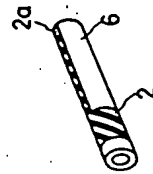
第 1 図



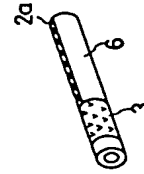
第 2 図



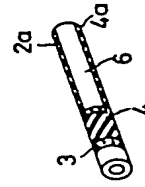
第 3 図



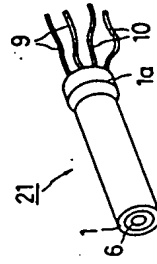
第 4 図



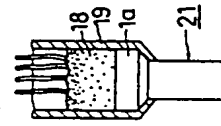
第 5 図

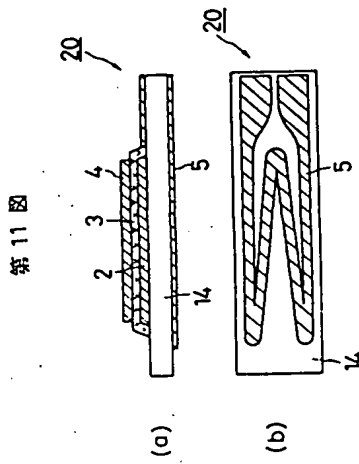


第 6 図

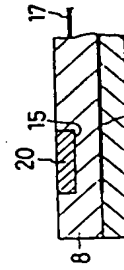


第 7 図

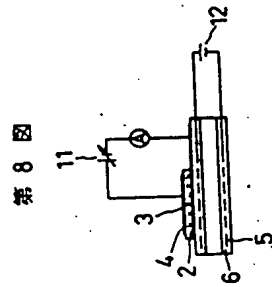
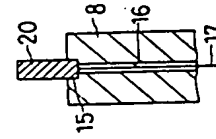




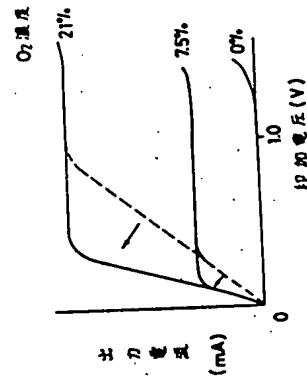
第 13 図



第 12 図



第 9 図



第 10 図

